

Die quantitative Bestimmung der Weinsäure in Getränken und besonders in Weinen.

Von

E. P. Häussler.

Nach den mannigfachen Vorschlägen zur Bestimmung der Weinsäure könnte man annehmen, dass an guten Methoden kein Mangel herrsche. Die Anforderungen, die jedoch an eine brauchbare Bestimmungsart zu stellen sind, beschränken sich nicht nur auf Genauigkeit; eine gute Methode sollte auch eine ziemlich weitgehende Anwendbarkeit besitzen und möglichst einfach sein. (Ersparnis von Zeit und möglichste Vermeidung von Fehlerquellen.)

Sieht man sich aber die Vorschriften genauer an und führt sie praktisch aus, so werden nur wenige den oben gestellten Anforderungen entsprechen können.

Zur Prüfung einer Methode ist es auch nicht angängig, die Bestimmungen nur mit wässrigen Weinsäurelösungen von bekanntem Gehalt auszuführen, man hat auch die vielen anderen im Wein befindlichen Substanzen zu berücksichtigen. Diese können je nach der Ausführung der Analyse und der Art des Untersuchungsmaterials das Resultat mehr oder weniger beeinflussen. Man hat deshalb die Kontrolllösungen (synthetische Weine, synthetische Fruchtsäfte) so zu bereiten, dass sie auch möglichst viel der im Wein befindlichen Stoffe enthalten.

Dies ist indessen nur bis zu einem gewissen Grade möglich; Kling und Gobert¹⁾ haben, um diese Unvollkommenheit zu umgehen, für ihre Kontrollbestimmungen synthetische Weine benutzt, die mit Apfel- und Birnenweinen versetzt waren, welche sich als vollkommen weinsäurefrei erwiesen hatten.

Während man in Deutschland schon seit einer Reihe von Jahren die früher angewandte Methode von Nessler und Barth²⁾ zu gunsten des Verfahrens von Halenke und Möslinger³⁾ verlassen hat, hat sich die erstere Bestimmungsart auch noch in der zweiten Auflage des schweizerischen Lebensmittelbuches erhalten und erst in der dritten Auflage der Methode von Halenke und Möslinger Platz gemacht.

¹⁾ Ann. des falsifications 4, 185 (1911).

²⁾ Diese Zeitschrift 22, 159 (1883).

³⁾ Diese Zeitschrift 34, 279 (1894).

Die in Frankreich offizielle Anleitung¹⁾ ist aus der Alkohol-Ätherfällung von Berthelot und Fleurieu²⁾ hervorgegangen und es ist fraglich, ob die Razematfällung von Kling³⁾ schon viele Anhänger gefunden hat.

Bei meinen Kontrollversuchen habe ich hauptsächlich die Bestimmung nach Halenke und Möslinger, sowie nach Berthelot und Fleurieu (Bestimmung der Gesamtweinsäure, etwas modifiziert) ausgeführt, in einer kleineren Zahl von Fällen auch die französische offizielle Vorschrift befolgt und die Razematfällung nach Kling angewandt, sowie bei einem Fruchtsaft die Methode von E. Späth⁴⁾. Hingegen habe ich, bis auf einige Ausnahmen, auf die getrennte Bestimmung der freien Säure und des Weinstein, sowie auf die Berechnung dieser Grössen aus den Aschenalkalinitäten verzichtet. Nach dem Kling'schen Verfahren, sowie nach dem offiziellen französischen, kann nur noch der Gehalt an Gesamtweinsäure ermittelt werden, desgleichen enthält die 3. Auflage des Abschnittes Wein des schweizerischen Lebensmittelbuches nur noch die Anleitung zur Bestimmung der Gesamtweinsäure. C. von der Heide und W. J. Baragiola haben in einer grossen, neueren Arbeit⁵⁾ (Beiträge zur Chemie und Analyse des Weines) dargetan, dass sowohl «die bisher üblichen Verfahren zur Weinsteinbestimmung im Wein auf gänzlich falschen Voraussetzungen aufgebaut» seien, als auch die Berechnung der freien und gebundenen Säure aus den Alkalitätsbestimmungen der Asche «durchaus willkürlich und theoretisch unzulässig» sei. Es möge hier auch nochmals an die Einwände, die P. Kulisch⁶⁾ gegen die Berechnung aus der Aschenalkalität erhob, erinnert werden. Desgleichen hält K. Windisch⁷⁾ «die Trennung der wasserlöslichen und wasserunlöslichen Aschen-

1) Journal officiel du 22 janvier 1907.

2) Ann. de chimie et de physique (4), t. V. 185 (1865).

3) Ann. de falsifications 3, 239 (1910) und Ann. de chim. analyt. 15, 209 (1910); diese Zeitschrift 53, 319 (1914).

4) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 4, 529 (1901); diese Zeitschrift 45, 374 (1906).

5) Landwirtschaftliche Jahrbücher 39, 1021 (1910); diese Zeitschrift 53, 60 (1914).

6) Zeitschrift f. angew. Chemie 11, 1143 (1898) und 12, 6 (1899); diese Zeitschrift 38, 474 (1899).

7) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden von Lunge und Berl., 6. Aufl., Bd. IV, S. 245.

alkalinität infolge der Löslichkeit gewisser Aschenbestandteile in heissem Wasser für unsicher, sowie überhaupt die ganzen Grundlagen der Berechnungsweise». Wohl darauf fussend beschloss denn auch die Kommission für amtliche Weinstatistik, die Werte für freie und gebundene Weinsäure nicht mehr anzugeben¹⁾. Über die Unmöglichkeit der analytischen Trennung von Weinstein und freier Weinsäure im Wein hat sich W. J. Baragiola wiederholt ausgesprochen²⁾.

Die Bestimmung nach Halenke und Möslinger ist verhältnismässig einfach und wenig zeitraubend, dazu hat sie den grossen Vorteil, dass sie auch bei Süssweinen, Fruchtsäften, Essigen und Mosten angewendet werden kann. Hingegen ist es notwendig, dass die Filtration mit Hilfe der Saugpumpe vorgenommen wird, weshalb, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen sind, es nicht möglich ist, gleichzeitig mehrere Filtrationen auszuführen.

Diese Manipulation, sowie das Kratzen an der Becherglaswand zur Einleitung des Niederschlags, fallen bei der Alkohol-Äthermethode (modifizierte und offizielle französische) weg. Die Filtration geht, wenn die Filter gut anliegen, sehr rasch von statten, so dass man bequem eine grössere Anzahl von Ausfällungen nebeneinander filtrieren kann. Ein weiterer Vorteil, den diese Methoden gegenüber der ersteren haben, ist ferner der, dass man bedeutend weniger Untersuchungsmaterial braucht, und es steht eben oft dem Chemiker sehr wenig davon zur Verfügung.

Indessen sind die Einwände, die gegen die Alkohol-Ätherfällung erhoben worden sind, ziemlich zahlreich und zum Teil sehr schwerwiegend. Nach Kling und Gobert erhält schon derselbe Chemiker bei der Ausführung mehrerer Bestimmungen mit der gleichen Lösung Werte, die bis 0,4 ‰ von einander abweichen, und bei der Analyse eines Wermutweines zeigten die von zwei verschiedenen Chemikern gefundenen Mengen Unterschiede bis 0,8 ‰, in zahlreichen Fällen, in denen die untersuchten Flüssigkeiten weinsäurefrei waren, wurden regelmässig Werte von 0,34—0,53 ‰ gefunden. Nach Warcollier³⁾

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **35**, 1 (1910); diese Zeitschrift **50**, 197 (1911)

²⁾ Schweizer. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmaz. **51**, 289 (1913); Mitteilung. aus dem Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hygiene **1**, 283 (1910).

³⁾ Ann. des falsifications **4** 485 (1911).

entsteht beim Zusatz von Bromkalium zu der Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand zwischen saurem Kaliumtartrat, Bromkalium, Weinsäure und Bromwasserstoff, deren Mengen von der Verdünnung und der Temperatur abhängig sind. Die Hauptfehler jedoch, die der Methode anhaften, werden wohl die bereits von Halenke und Möslinger angegebenen sein, nämlich 1. Mitreissen saurer Substanzen, die nicht Weinstein sind (saurer Phosphate, saurer Malate, Pektine mit anhaftender Säure), 2. Ausfallen von neutralen Tartraten (hauptsächlich Ca- und Mg-Tartrate), die bei der Titration ohne Einfluss bleiben, 3. Lösen von Kaliumbitartrat durch freie Schwefelsäure in stärker gegipsten Weinen. Diese Fehler können sich, wie schon zugegeben worden, kompensieren, und damit erkläre ich mir zum Teil auch die befriedigenden Resultate, die ich erhalten habe bei Anwendung der abgeänderten Methode auf gewöhnliche Weise. So angenehm es eines-teils ist, dass die Bestimmung verhältnismäßig wenig Material erfordert, so bedingt die geringe Menge doch auch wieder eine entsprechende Vergrößerung des Fehlers beim Berechnen auf das Liter. Ich dachte zuerst, diesen Übelstand beheben zu können durch Anwendung eines grösseren Quantums Wein und einer schwächeren Lauge bei der Titration. Beides hat sich jedoch nach den in dieser Richtung angestellten Versuchen nicht als empfehlenswert erwiesen. Im ersteren Falle wird die Ungenauigkeit noch vergrößert durch die grossen Mengen Flüssigkeit, bei der zweiten Abänderung dadurch, dass der Farbumschlag nicht mehr scharf genug ist (besonders bei Rotweinen). Da in stärker gegipsten Weinen infolge der freien Schwefelsäure eine teilweise Auflösung des Bitartrates anzunehmen ist, habe ich versucht, diesen Nachteil durch einen schwachen Zusatz von Kaliumazetat zu umgehen. Dadurch erhielt ich aber erst recht niedrigere Resultate und konnte damit nur die schon von andern, so von Villiers und Collin¹⁾, gemachten Beobachtungen bestätigen.

Die in den nachfolgenden Tabellen «nach Berthelot und Fleurieu bestimmte» Weinsäure habe ich nach folgender Modifikation des eben genannten Verfahrens ermittelt.

«In einen Erlenmeyer-Kolben (mit eingeschliffenem Glasstopfen) werden 20 *ccm* Wein pipettiert und dazu zirka 1,0 g Bromkalium ge-

¹⁾ *Traité des altérations et falsifications des substances alimentaires* par A. Villiers et Eug. Collin. Paris, Octave Doin, 1910, S. 872.

geben. Nachdem sich dieses gelöst hat, fügt man eine Prise reinen Seesand und 75 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Alkohol und Äther¹⁾ hinzu, schwenkt öfters um und lässt den geschlossenen Kolben an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Andern Tags, eventuell auch später, filtriert man mit Hilfe eines Glasstabes durch ein mit Alkohol-Ätherlösung benetztes Filter. Wenn dieses gut anliegt, geht die Filtration rasch von statten. Man spült den Kolben 4 mal mit dem Äther-Alkoholgemisch nach; es ist dabei nicht notwendig, dass der Inhalt auf das Filter komme, wäscht ebenfalls 4 mal mit dem Gemisch aus (eine etwa nun im Filtrat auftretende Trübung hat nichts zu bedeuten), setzt den Erlenmeyer-Kolben unter den Trichter, giesst zuerst einmal kaltes, destilliertes Wasser auf das Filter und wäscht, nachdem jenes abgelaufen, mit heissem Wasser mehreremale nach. Dann nimmt man das Filter vom Trichter, steckt es in den Kolben und spült den Trichter nochmals mit heissem Wasser nach. Den Inhalt des Kolbens, der möglichst heiss sein muss (es ist aber nicht nötig, zum Sieden zu erhitzen) versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, bis schwache Rotfärbung auftritt. Hierauf verschliesst man mit dem Glasstopfen, schüttelt tüchtig und gibt vorsichtig weiter Lauge hinzu bis zur deutlichen Rotfärbung; meistens genügen 1—2 Tropfen. Den Gehalt an Gesamtweinsäure erhält man durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Natronlauge mit $\frac{3}{4}$.»

Die nachfolgenden Tabellen bedürfen noch einer kurzen Erklärung.

Die getrennte Bestimmung von Weinstein und freier Weinsäure, respektive die Berechnung der letzteren aus dem Weinstein und der Gesamtweinsäure, wurde durchgeführt bei zwei Weinen und drei synthetischen Lösungen (Tabellen I und II).

Inwieweit verschiedene Zusätze zu einem Wein die Menge der nach der Methode von Berthelot und Fleurieu bestimmten Gesamtweinsäure beeinflussen, geht aus Tabelle III hervor. Erst ein Zusatz von sekundärem Natriumphosphat in einer Proportion, wie sie in einem natürlichen Wein wohl kaum vorkommen wird, erhöht die gefundenen Werte an Gesamtweinsäure.

Wie die Bestimmungen bei 39 gewöhnlichen Weinen ergeben (Tabellen IV und V), weichen die mit der Alkohol-Ätherfällung er-

1) Das vorher gegen Phenolphthalein neutralisiert ist.

haltenen Werte nur wenig ab von denjenigen, die nach der Methode von Halenke und Möslinger erhalten worden waren. Über die Zuverlässigkeit der modifizierten Berthelot-Fleurieu'schen Methode bei Süssweinen, Obstweinen und Essigen gibt die Tabelle VI Aufschluss. Hier sind die Resultate zum Teil bedeutend ungünstiger, und die Abweichungen der Werte nach oben kann man nicht mehr als in die Fehlergrenze fallend ansehen. Das ist hauptsächlich der Fall, wenn die Flüssigkeit gleichzeitig stark zuckerhaltig und sehr weinsäurearm ist. Erstere Eigenschaft bewirkt leicht eine Trennung in zwei Schichten nach Zugabe der Alkohol-Äthermischung; eine wässrige, sirupartige und eine alkoholisch-ätherische.

Mitunter gelingt es, durch Abgiessen der oberen Schicht durch ein Filter, Verdünnen des sirupartigen Rückstandes mit Wasser und Zusetzen von Bromkalium, bei einem zweiten Zusatz von Alkohol-Äther eine Trennung in zwei Schichten zu vermeiden; die Weinsäurewerte, die man jedoch so erhält, verdienen kein besonderes Zutrauen mehr und man wird besser tun, in diesem Falle die Bestimmung überhaupt nicht weiter zu führen, sondern nach der Methode von Halenke und Möslinger neu anzusetzen. Dahingegen, wo eine Bildung von zwei Schichten nicht eintritt und der Weinsäuregehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit verhältnismäßig hoch ist, scheint man doch befriedigende Resultate zu erhalten. (Vergleiche in der Tabelle Malaga, Asti und die beiden alkoholfreien Weine.) Immerhin aber bedürfen diese Fälle noch einer experimentellen Bestätigung an ähnlichen Mustern.

Ein weiterer Vorwurf, der der Alkohol-Ätherfällung gemacht wurde, war der, dass sie namentlich bei übergipsten Weinen falsche Resultate liefere¹⁾. Da beim Gipsen des Weines Kaliumbisulfat, KHSO_4 , entsteht, so ist anzunehmen, dass dieses saure Salz der Weinsteinbildung entgegen wirkt und man dann zu wenig Gesamtweinsäure findet. Durch Zusatz von abgewogenen Mengen sauren Kaliumsulfats zu Weinen bekannten Weinsäuregehaltes habe ich versucht, zu erfahren, inwieweit der angezogene Vorwurf begründet ist. Ein Zusatz von 2‰ KHSO_4 bewirkt, selbst wenn die Versuchsmuster schon vorher schwach übergipst waren, noch keinen Fehler, erst Zusätze von 3 und 4‰ erniedrigen die gefundenen Weinsäurewerte (Tabellen VII, VIII und IX). Ein Zusatz

¹⁾ Rivista di viticoltura ed enologia 2, 417 u. 457 (1878); Die Weinlaube 11, 345.

von 2 ‰ KHSO_4 entspricht aber schon 2,5 ‰ K_2SO_4 , also bereits einem Betrage, auf Grund dessen der Wein in verschiedenen Ländern als übergipst beanstandet werden müsste. (Dabei ist bei diesem Betrage von 2,5 ‰ noch nicht die von vornherein im Wein enthaltene Schwefelsäure berücksichtigt.)

Bei allen in den bis jetzt besprochenen Tabellen enthaltenen Weinsäurebestimmungen habe ich die nach der Methode von Halenke und Möslinger ermittelten Werte als richtig angesehen; um mich zu vergewissern, inwieweit dies berechtigt war, habe ich dies mit synthetischen Lösungen in 6 Fällen nachgeprüft. (Vergleiche Tabelle X.) Um einerseits einem möglichst weinsäurearmen Süsswein, andererseits einem relativ weinsäurereichen gewöhnlichen Wein nahe zu kommen, verwendete ich zwei Lösungen folgender Zusammensetzung:

	Lösung I, enthält im Liter	Lösung II, enthält im Liter
	g	g
Sekundäres Natriumphosphat	2,00	0,00
Essigsaures Kalium	1,00	0,00
Kristallisiertes Chlorkalzium	0,50	0,00
Glyzerin ($d = 1,26$)	11,40	0,00
Rohrzucker	5,84	195,50
Alkohol (99-prozentig)	100,00	100,00
Eisessig	2,59	2,06
Milchsäure ($d = 1,21$)	1,27	1,80
Bernsteinsäure	1,02	0,00
Zitronensäure	0,73	0,00
Apfelsaures Kalium	1,57	0,00
Tannin	0,57	0,00
Dextrin	0,00	5,00
Weinsäure, Pharmak. Helv. puriss.	0,00	3,4463
	Die Lösung ist vollständig klar	Die Lösung ist schwach opalisierend

Aus diesen beiden Stammlösungen I und II konnte ich mir dann durch Mischen Lösungen verschiedenen Weinsäuregehaltes herstellen, in denen ich die Weinsäure nach den verschiedenen Methoden bestimmte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus der Tabelle X zu ersehen.

Bekanntlich erfordert die Methode von Halenke und Möslinger das Einschalten einer Korrektur bei der Berechnung der Gesamtweinsäure aus der erforderlichen Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{4}$, oder $\frac{n}{10}$ -NaOH zur Titration des aufgelösten Niederschlags. Dieser Korrektionsfaktor entspricht einer Menge von 0,225 g Weinsäure im Liter der untersuchten Flüssigkeit. Wie aus der Tabelle hervorgeht, bedingt deshalb dieser Betrag in Fällen, in denen die zu untersuchende Flüssigkeit keine oder nur Spuren von Weinsäure enthält, einen, wenn auch nicht grossen Fehler, denn einen oder zwei Tropfen Natronlauge wird man immer verwenden müssen, um eine alkalische Reaktion zu erhalten. Deshalb muss man mit einer zulässigen Fehlergrenze bei der Weinsäurebestimmung in sehr weinsäurearmen Flüssigkeiten von mindestens 0,22 % nach oben rechnen, was namentlich bei der Beurteilung von Obstweinen von Wichtigkeit ist.

Jede analytische Methode, bei der zur Berechnung des gesuchten Wertes eine Korrektur anzubringen ist, bedingt einen gewissen, aber in seiner Grösse bekannten Fehler. Das gilt, um bei der Weinsäurebestimmung zu bleiben, auch für die offizielle französische Methode. Im übrigen kann aus der Tabelle ersehen werden, inwieweit die nach den verschiedenen Verfahren bestimmten Werte mit den wirklich vorhandenen übereinstimmen.

Schliesslich habe ich, um den Einfluss des Indikators bei der Titration kennen zu lernen, noch einige Titrationsen von Weinsteinlösungen bekannten Gehaltes mit Laugen verschiedener Konzentration ausgeführt. Als Indikatoren kamen zur Verwendung Phenolphthalein und Azolitminpapier (Tüpfeln!). Die Weinsteinlösungen gelangten dabei heiss zur Titration, wie dies ja auch bei der Ausführung der Weinsäurebestimmung der Fall ist.

Wie aus der Tabelle XI hervorgeht, liefern beide Indikatoren — praktisch genommen — die gleichen Resultate, vorausgesetzt, dass die Natronlauge nicht zu verdünnt ist; das gilt, allerdings in geringerem Maße, auch für die Weinsteinlösung. Aus ersterem folgt daher für die Praxis, dass mit steigender Verdünnung der Natronlauge die Empfindlichkeit der Bestimmung wieder geschwächt wird; des ferneren ergibt sich, dass beim Aufnehmen des Weinsteinniederschlags nach der Filtration in heissem, destilliertem Wasser, dieses nicht in zu grosser Menge verwendet werde.

Die in den folgenden Tabellen I—X angeführten Zahlen bedeuten, sofern nichts Besonderes bemerkt ist, immer Gramm im Liter.

Tabelle I.

	Methode	Gesamt- weinsäure	Freie Weinsäure	Weinstein
Rotwein	Berthelot u. Fleurieu	2,55	0,51 ²⁾	2,56
		2,55	0,45	2,63
	Halenke u. Möslinger	2,66	—	—
Weisswein	Nessler u. Barth	2,31 ¹⁾	0,54	2,21
	Berthelot u. Fleurieu	2,59	0,86 ²⁾	2,16
	Halenke u. Möslinger	2,37	—	—
	Nessler u. Barth	2,40 ¹⁾	0,57	2,29

Tabelle II.

	Alkohol Vol.- proz.	Glycerin	Trauben- zucker	Äthyl- azetat	Na ₂ SO ₄	Na ₂ HPO ₄ 12 H ₂ O	Essig- säure	Zitronen- säure	Weinstein		Weinsäure	
									zugesetzt	gefunden ³⁾	zugesetzt	gefunden ³⁾
Lösung I enthaltend im Liter g	7,92	11,32	1,34	1,0	—	0,29	1,0	0,88	2,691	2,951	1,758	1,695
										3,003		1,720
										2,656		1,755
Lösung II "	15,0	24,6	—	—	4,8	—	—	4,0	0,322	0,212	2,124	1,950
										0,329		2,032
										0,476		2,120
Lösung III	—	—	—	—	6,0	—	—	5,0	0,402	0,414	2,655	2,595

1) Berechnet aus der freien Säure und dem Weinstein.

2) Berechnet aus der Gesamtsäure und dem Weinstein.

3) Die Bestimmungen wurden nach der Methode von Berthelot und Fleurieu ausgeführt.

Tabelle III.

Rotwein Nr. 769		Gesamtweinsäure		Rotwein Nr. 769		Gesamtweinsäure	
		Berthelot u. Fleurieu	Halenke u. Möslinger			Berthelot u. Fleurieu	Halenke u. Möslinger
Ohne Zusatz	—	2,30	2,19	Ohne Zusatz	—	2,30	2,19
Bei einem Zusatz	2,1 K ₂ SO ₄	2,32	—	Bei Zusatz von	2,9 Glycerin	2,17	—
"	5,7 "	2,17	—	"	7,2 "	2,10	—
"	11,9 "	2,35	—	"	10,1 "	2,17	—
"	17,0 "	2,47	—	"	14,2 "	2,21	—
"	4,6 Tannin	2,17	—	"	2 Na-phosphat ¹⁾	2,25	—
"	8,2 "	2,17	—	"	5 "	2,75	—
"	12,2 "	2,10	—	"	8 "	3,11	—
"	16,3 "	2,10	—	"	12 "	2,79	—

¹⁾ Bei der Weinsäurebestimmung der mit Na₂HPO₄ versetzten Proben waren vor der Alkohol-Ätherfällung noch einige Tropfen Kaliumazetatlösung zugesetzt worden.

Tabelle IV. Weissweine.

Bezeichnung	Journal- nummer	Gesamt- säure, als Weinsäure berechnet	Gesamtweinsäure, nach der Methode von				SO ₄ “, als K ₂ SO ₄ berechnet.	
			Halenke u. Möslinger		Berthelot u. Fleureau mod.	Journal officiel		Kling
—	912	9,30	2,10	1,95	—	—	—	
—	982	7,05	3,30	3,11	—	—	—	
Mont sur Rolle 1908	—	8,28	3,70	3,55	—	—	—	
St. Sèvre 1909	1024	9,97	3,41	3,37	—	—	—	
La côte 1909	9	7,05	3,41	3,15	—	—	—	
—	27	6,56	2,62	2,62	—	—	—	
Tarragon	84	6,56	3,54	3,25	—	—	—	
Stradella	151	11,77	2,55	2,55	—	—	—	
Vully 1911	—	6,37	2,15	2,13	—	—	—	
—	181	6,00	1,99	1,98	—	—	—	
—	179	5,47	2,69	2,51	—	—	—	
—	43	6,75	2,36	2,29	—	—	—	
Tarragon 1911	—	5,88	2,40	2,43	—	—	0,65	
Katalonier 1911	—	6,23	2,23	2,43	2,30	—	0,72	
Vully 1912	—	15,30 ¹⁾	3,95	3,90	—	—	—	
Tresterwein	—	4,77	2,37	2,40	2,48	2,15	—	

1) Fixe Säure.

Tabelle V. Rotweine.

Bezeichnung	Journal- nummer	Gesamt- säure, als Weinsäure berechnet	Gesamtweinsäure, nach der Methode von			SO ₄ “ als K ₂ SO ₄ berechnet.
			Halenke u. Möslinger	Berthelot u. Fleuriot mod.	Journal officiel	Kling
—	769	6,17	2,19	2,30	—	—
—	417	6,30	2,03	2,17	—	—
Montagne	83	5,92	2,66	2,56	—	—
Cheyres 1911 ¹⁾	—	5,85	2,68	2,73	—	—
Cheyres 1911 ¹⁾	—	4,1	1,65	1,76	—	—
Vully 1911 ¹⁾	—	6,5	2,00	1,84	—	—
Vully 1911 ¹⁾	—	10,4	2,12	2,32	—	—
Scherzinger 1909 und 1910	—	7,65	2,49	2,51	—	—
San Michele 1910	—	6,84	2,28	2,17	—	—
San Michele 1911	—	7,28	2,76	2,68	—	—
Barletta	44	5,18	1,96	1,95	—	—
St. Georges	—	7,10	2,68	2,66	—	—
St. Georges	—	7,30	2,62	2,55	—	—
St. Georges	107	6,98	2,06	1,99	—	—
—	—	6,22	1,61	1,70	—	1,99
Spanier 1911	—	5,47	1,74	1,69	—	2,13
—	—	5,40	1,67	1,65	—	2,05
—	—	5,47	1,70	1,80	—	2,23
Spanier	—	6,12	2,07	2,21	—	1,75
Spanier	—	6,04	1,97	2,25	—	0,64
St. Georges 1911 ²⁾	—	6,04	3,24	3,30	3,23	3,00
St. Georges	—	6,45	1,87	2,06	2,07	1,54
Tiroler	—	4,84	1,87	1,91	1,29	1,73
Vully 1912	683	13,52 ³⁾	—	3,65	3,42	0,86

1) Schweizerische Weinstatistik 1911.

2) Authentische Probe.

3) Fixe Säure = 13,23.

Tabelle VI. Süssweine, Obst- und Beerenweine, alkoholfreie Weine und Essige.

Bezeichnung	Alkoholfreier Stachelbeer- wein „Gris“	Alkoholfreier Wein von Mellen	Malaga	Wermuth	Asti spanante	Birnenwein 1911 Ct. Zürich	Birnenwein 1912 Ct. Zürich	Obstwein 1912 Ct. Thurgau	Weinessig	Weinessig
Gesamtsäure, als Weinsäure berechnet	5,85	6,86	5,25	5,01	7,14	—	—	—	5,62 ²⁾	2,25 ²⁾
Gesamtweinsäure:										
nach Halenke u. Möslinger	4,65	4,99	1,08	0,85	3,92	0,32	0,31	0,24	3,15	1,24
nach Halenke u. Möslinger, ohne Korrektur	4,43	4,77	0,86	0,63	3,70	0,10	0,09	0,02	2,93	1,02
nach Berthelot u. Fleuryen, modifizierte Methode	4,61	4,88	1,01	1,35 ¹⁾	4,12	0,26	0,54	0,11	3,04	1,80
nach der offiziellen französischen Methode	—	—	—	1,36	4,33	—	0,48	—	—	—
nach Kling	—	—	—	0,70	—	—	—	—	—	—
nach E. Späth	4,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₄ “, als K ₂ SO ₄ berechnet	—	—	1,20	1,08	weniger als 1,0	—	—	—	—	—

¹⁾ Bestimmung wiederholt; die sirupartige Ausscheidung nach Abgiessen des Äther-Alkoholgemisches mit Wasser verdünnt, KBr zugesetzt und die Fällung wiederholt, Resultat = 0,97.

²⁾ = Prozent Essigsäure.

Tabelle VII. Kontrollbestimmungen bei vorherigem Zusatz von Kaliumbisulfat in Weinen.

Farbe	r	r	r	r	r	r	r	r	w	w
Journalnummer	—	—	—	—	107	—	—	—	43	—
Marke oder Bezeichnung	Scherzinger	St. Georges	St. Georges	Spanier	—	—	—	Rotwein	—	Tarragon
				1911						1911
Gehalt an SO_4'' , als K_2SO_4 be- rechnet	—	—	—	1,99	—	2,13	2,05	2,23	—	—
Zugesetzt KHSO_4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Gesamtweinsäure ohne KHSO_4 -Zu- satz nach Halenke u. Mös- linger	2,49	2,68	2,62	1,61	2,06	1,74	1,67	1,74	2,36	2,40
Gesamtweinsäure ohne KHSO_4 - Zusatz, nach Berthelot und Fleurieu	2,51	2,66	2,55	1,70	1,99	1,69	1,65	1,80	2,29	2,43
Gesamtweinsäure nach KHSO_4 - Zusatz, nach Berthelot und Fleurieu	2,55	2,55	2,29	1,60	1,72	1,71	1,80	2,00	2,02	2,18
Differenz	+ 0,04	— 0,11	— 0,26	— 0,10	— 0,27	+ 0,02	+ 0,15	+ 0,20	— 0,27	— 0,25

Tabelle VIII. Kontrollbestimmungen bei vorherigem Zusatz von Kaliumbisulfat
in Weinen, Süssweinen, Fruchtweinen und Weinessigen.

Farbe	w	—	—	—	—	—	r	r	r
Journalnummer	17	16	—	—	—	—	—	—	—
Marke oder Bezeichnung	Stachel- beerwein	alkohol- freier Wein	Malaga	Weinessig	Weinessig	Birnen- most	Wermuth	San Michele 1911	Spanier
		Meilen							Spanier
Gehalt an SO_4'' als K_2SO_4 be- rechnet	—	—	1,20	—	—	—	1,08	—	1,75
Zugesetzt KHSO_4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Gesamtweinsäure ohne KHSO_4 - Zusatz, nach Halenke und Möslinger	4,65	4,99	1,08	3,15	1,24	0,11	0,85	2,76	1,97
Gesamtweinsäure ohne KHSO_4 - Zusatz, nach Berthelot und Fleurieu	4,61	4,88	1,01	3,04	1,80	0,26	0,97	2,68	2,25
Gesamtweinsäure nach KHSO_4 - Zusatz, nach Berthelot und Fleurieu	4,42	4,76	1,30	2,79	1,87	0,08	0,96	2,45	2,21
Differenz	— 0,19	— 0,12	+ 0,29	— 0,25	+ 0,07	— 0,16	— 0,01	— 0,23	— 0,04

Tabelle IX. Kontrollbestimmungen bei vorherigem Zusatz von Kaliumbisulfat
in Weinen.

	r	w	w	w	r	r	r	r	r	r	r
Farbe											r
Journalnummer	44	181	181	181							—
Marke oder Bezeichnung	Barleta					San Michele 1910			Vully 1910	Vully 1910	id.
Zugesetzt KHSO_4	1,0	2,0	3,0	4,0	2,0	2,0	4,0	2,0	2,0	3,0	4,0
Gesamtweinsäure ohne KHSO_4 - Zusatz, nach Halenke und Möslinger	1,96	1,99	1,99	1,99	2,28	2,28	2,28	2,00	2,00	2,00	2,00
Gesamtweinsäure ohne KHSO_4 - Zusatz, nach Berthelot und Fleurieu	1,95	1,98	1,98	1,98	2,17	2,17	2,17	1,84	1,84	1,84	1,84
Gesamtweinsäure nach KHSO_4 - Zusatz, nach Berthelot und Fleurieu	1,92	1,95	1,80	1,12	2,17	1,80	1,27	1,95	1,05	0,49	0,49
Differenz	— 0,03	— 0,03	— 0,18	— 0,86	± 0,00	— 0,37	— 0,90	+ 0,11	— 0,79	— 1,35	— 1,35

Tabelle X. Kontrollbestimmungen in synthetischen »Weinen«.

In 100 ccm des zur Bestimmung verwendeten Gemisches sind	ccm Lösung I		0	10	50	75	90	100
	ccm Lösung II							
Wirklicher Gehalt an Weinsäure			3,446	3,101	1,723	0,861	0,344	0,000
Gefunden nach Kling			3,680	—	—	0,905	0,277	0,022
„ „ Halenke und Möslinger			3,466	3,131	1,826	0,881	0,270	0,261
„ „ Halenke u. Möslinger (ohne Korrektur)			3,241	2,906	1,601	0,656	0,045	0,036
„ „ der offiziellen französischen Methode . . .			1,662 ¹⁾	1,808 ¹⁾	1,845	1,125	0,422	0,347
„ „ der modifizierten Methode von Berthelot und Fleureau			3,153 ¹⁾	2,925 ¹⁾	1,987	0,722	0,465	0,135

¹⁾ Es hatten sich 2 Schichten gebildet, eine sirupartige und eine alkoholisch-ätherische. Nach Abgessen der oberen wurde die untere mit wenig Wasser verdünnt und nach Zusatz von KBr die Alkohol-Ätherfällung wiederholt.

Tabelle XI.

	<i>ccm</i> $n/_{10}$ -Na OH		<i>ccm</i> $n/_{4}$ -Na OH		<i>ccm</i> $n/_{42}$ -Na OH		Farben- umschlag
	nach Korrektur auf 15° u. Multiplikation mit dem Titer der $n/_{10}$ -NaOH gegen den angewandten Indikator		nach Korrektur auf 15° u. Multiplikation mit dem Titer der $n/_{10}$ -NaOH gegen den angewandten Indikator		nach Korrektur auf 15° u. Multiplikation mit dem Titer der $n/_{10}$ -NaOH gegen den angewandten Indikator		
20 <i>ccm</i> $n/_{20}$ -Kaliumbitartratlösung brauchen (in der Hitze)							
Gegen Phenolphthalein	10,00	9,94	3,84	3,78	—	—	deutlich
" "	10,03	9,98	3,84	3,78	—	—	"
" Azolitminpapier	10,03—10,07	9,98—10,06	3,79	3,75	—	—	"
" "	10,03	9,98	—	—	—	—	"
20 <i>ccm</i> $n/_{50}$ -Kaliumbitartratlösung brauchen (in der Hitze)	<i>ccm</i> $n/_{10}$	Na OH korr.	<i>ccm</i> $n/_{4}$	Na OH korr.	<i>ccm</i> $n/_{42}$	Na OH korr.	Farben- umschlag
Gegen Phenolphthalein	3,96	3,94	1,59	1,55	15,97 ¹⁾	16,30	deutlich
" "	4,00	3,98	1,63	1,61	15,87 ¹⁾	16,20	"
" Azolitminpapier	4,08	4,06	1,66	1,64	16,37 ¹⁾	16,56	"
" "	4,04	4,02	1,60	1,58	16,42 ¹⁾	16,61	"

1) Die Umschläge sind nicht mehr scharf.

Zusammenfassung der Resultate.

(Bestimmung der Gesamtweinsäure.)

1. Die Methode von Halenke und Möslinger liefert zuverlässige Werte. Bei weinsäurefreien oder sehr weinsäurearmen Flüssigkeiten kann durch die Korrektur ein Mehrbetrag von 0,225 g Weinsäure im Liter vorgetäuscht werden.

2. Das Verfahren von Berthelot und Fleurieu, modifiziert von Villiers und Collin, liefert in der angeführten Abänderung ebenfalls brauchbare Resultate bei gewöhnlichen und auch noch bei schwach übergipsten Weinen. Inwieweit dies auch bei Süss- und Obstweinen der Fall ist, kann erst nach einer grösseren Anzahl von Kontrollbestimmungen festgestellt werden.

3. Die offizielle französische Methode hat gegenüber der in Punkt 2 erwähnten keine Vorteile und verlangt dazu noch das Anbringen einer Korrektur bei der Berechnung.

4. Ob die Razematfällung nach Kling genauere Resultate liefert als die Methode von Halenke und Möslinger konnte aus den wenigen Fällen, in denen sie zur Anwendung gelangte, nicht festgestellt werden. Sicher ist aber, dass sie umständlicher und zeitraubender ist, des ferneren auch viel kostspieliger.

(Kling gibt an, dass die Firma Poulenc frères das Gramm l-Weinsäure zu 0,15—0,20 Fr. liefere; auf mein Ersuchen übernahm es mein Bruder in Paris, mir bei der genannten Firma 10 g l-Ammoniumtartrat zu besorgen, diese kosteten jedoch 10 Fr.) Ob die Oxydation der Weinsäure mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung und in der Hitze derart glatt verläuft wie bei der Oxalsäure, ist meines Wissens noch eine offene Frage. Intermediär scheint sich gegen das Ende der Reaktion Mangansuperoxyd zu bilden. Nach einer Arbeit von Giovanni Leoncini¹⁾ entsteht beim Erwärmen von wässriger Weinsäurelösung mit Braunstein Kohlensäure, Manganoxyd, Wasser, Sauerstoff und Azetaldehyd. Diese Umsetzung soll bei 80° quantitativ und analog sein bei allen Säuren mit der Gruppe-CH.OH.

5. Bei allen untersuchten Flüssigkeiten (mit Ausnahme der synthetischen) ist auch noch der Gehalt an Gesamtsäure, berechnet als Weinsäure, angegeben worden. Es geschah das, um einen weiteren Beitrag zu liefern zur Kenntnis des Verhältnisses von Gesamtweinsäure gegenüber

¹⁾ Staz. sperm. agr. Ital. **43**, 33—45 (1910).

Gesamtsäure. (Es sei noch bemerkt, dass keiner der untersuchten Weine essigstichig war oder mehr als 2 ‰ flüchtige Säure, als Essigsäure berechnet, enthielt.)

Nachtrag.

Eine eingehende Beschreibung der zahlreichen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure in Getränken, und besonders in Weinen, soll in nächster Zeit veröffentlicht werden.

Beitrag zur Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wasser.

Von

L. W. Winkler, Budapest.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens bei Wasseruntersuchungen ist es in Deutschland üblich, entweder das Verfahren von Kubel oder das von Schulze zu benutzen, und zwar ist nach des Verfassers Erfahrungen letztere Methode unbedingt vorzuziehen¹⁾. Versuche zeigten, dass, wenn man das Oxydieren in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur vornimmt und die Einwirkungszeit des Oxydationsmittels auf 24 Stunden ausdehnt, das Ergebnis praktisch genommen dasselbe bleibt, als wenn man die Methode von Schulze in ihrer ursprünglichen Form anwendet. Das Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur ist besonders für solche Laboratorien geeignet, wo Tag für Tag Wasseruntersuchungen vorgenommen werden, wogegen man bei gelegentlichen Untersuchungen die Kochmethode Schulze's beibehält. Da der Überschuss des Oxydationsmittels auf jodometrischem Wege unvergleichlich genauer bestimmt werden kann als mit Hilfe von Oxalsäurelösung, so wurde bei den erwähnten Versuchen das jodometrische Verfahren benutzt.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens sind, wenn man das Oxydieren bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen will, folgende Lösungen erforderlich:

Man löst 100 g reines Natriumhydroxyd in 500 ccm destilliertem Wasser und fügt zu der noch warmen Lauge 1,58 g Kaliumpermanganat hinzu. Nachdem sich das Salz gelöst hat

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 41, 419 (1902).